

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 janvier 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/009506 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C03C 25/24, C08J 5/08

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002137

(84) États désignés (*regional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international : 9 juillet 2003 (09.07.2003)

français

(25) Langue de dépôt :
français

(26) Langue de publication :
français

(30) Données relatives à la priorité :
02/09368 18 juillet 2002 (18.07.2002) FR

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A. [FR/FR]; 130, avenue des Follaz, F-73000 Chambéry (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : MOIREAU, Patrick [FR/FR]; Lieu-dit Vernay, F-73190 Curienne (FR). BERTHEREAU, Anne [FR/FR]; 251, avenue des Thermes, F-73190 Challes les Eaux (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

WO 2004/009506 A1

(54) Title: SIZING COMPOSITION FOR GLASS STAPLE FIBRES, METHOD USING SAID COMPOSITION AND RESULTING PRODUCTS

(54) Titre : COMPOSITION D'ENSIMAGE POUR VERRANNE, PROCEDE UTILISANT CETTE COMPOSITION ET PRODUITS RESULTANTS

(57) Abstract: The invention relates to a sizing composition for glass fibres, such as those in the form of glass staple fibres, comprising at least one fatty acid containing at least two ethylenic bonds. The invention also relates to a method of producing glass staple fibres using the inventive sizing composition and to glass staple fibres coated with said sizing composition.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition d'ensimage pour fils de verre, notamment sous forme de verranne, comprenant au moins un acide gras renfermant au moins deux liaisons éthyéniques. L'invention concerne également un procédé de fabrication de verranne utilisant ladite composition d'ensimage et la verranne revêtue de la composition d'ensimage.

COMPOSITION D'ENSIMAGE POUR VERRANNE, PROCEDE UTILISANT CETTE COMPOSITION ET PRODUITS RESULTANTS

5 La présente invention se rapporte au domaine des fils de verre dénommés verranne entrant dans la constitution de tissus notamment destinés à former des revêtements muraux. Elle concerne une composition d'ensimage pour verranne, le procédé utilisant cette composition et la verranne obtenue.

On appelle « verranne » les fils de verre discontinus obtenus par fibrage de
10 verre en fusion à travers les orifices d'une filière.

La filière en question peut être alimentée indifféremment soit par des morceaux de verre, généralement sous forme de billes (procédé par « refusion »), soit par du verre fondu provenant d'un four (procédé « direct »). Le verre peut être du verre E, du verre C ou tout autre verre apte à subir l'opération de fibrage.

15 La verranne peut se présenter sous la forme d'un ruban, improprement appelé « mèche », qui est un ensemble continu sans torsion de fils de verre sensiblement parallèles maintenus par leur adhérence réciproque. La mèche résulte de l'assemblage de filaments discontinus entremêlés à l'aide d'une fausse torsion. Généralement, ce ruban est soit utilisé tel quel pour former la trame de
20 certains types de tissus, soit retordu pour en faire un fil textile, soit coupé en éléments de longueur déterminée.

La fabrication de verranne peut être réalisée selon le procédé décrit par exemple dans la demande de brevet FR-A-2 817 548. Les filaments de verre fondu s'écoulant de la filière sont étirés et enroulés sous forme de nappe sur un cylindre situé sensiblement à la verticale de la filière. Après rotation du cylindre d'environ 270°, la nappe de filaments arrive au contact d'un racle qui la décolle de la surface du cylindre et coupe les filaments, puis ces filaments sont dirigés vers un dispositif oblong de forme conique comportant en son centre un fil d'âme qui se déplace d'une extrémité à l'autre du cône. Les filaments issus du cylindre 25 s'enroulent autour du fil d'âme et forment une mèche qui, à la sortie du cône, est enroulée sur un bobinoir placé latéralement à l'élément oblong. Le fil d'âme donne de la résistance à la verranne lorsque cette dernière est sollicitée en traction : il peut être en verre ou mieux encore en matière plastique.

Sauf lorsqu'ils sont destinés à former de la bourre, les filaments, avant leur rassemblement sous forme de fils, sont revêtus d'une composition d'ensimage destinée à les protéger de l'abrasion qui se produit lors du frottement avec les organes des différents dispositifs mis en œuvre pour leur formation.

5 L'application de la composition d'ensimage est effectuée au moyen de dispositifs appropriés, tels que des buses de pulvérisation, des rouleaux enducteurs ou des pinceaux, généralement disposés en amont du dépôt des filaments sur le cylindre et en amont du racle.

Le rôle de l'ensimage est essentiel. En plus de sa fonction de protection
10 contre l'abrasion, il permet d'associer la verranne avec des matières organiques et/ou inorganiques en facilitant notamment le mouillage et l'imprégnation de la mèche par ces matières. L'ensimage favorise aussi la liaison des filaments entre eux ce qui se traduit par une meilleure stabilité dimensionnelle du fil. Pouvoir disposer de tels fils présente un avantage lorsqu'on souhaite les utiliser dans
15 conditions nécessitant des contraintes mécaniques fortes, par exemple pour des applications textiles.

On attend notamment d'un ensimage qu'il favorise le collage des filaments sur le cylindre d'étirement, permette d'obtenir une coupe franche par le racle et ne forme pas trop de « bourre », c'est-à-dire de filaments brisés qui en s'accumulant
20 sur certains organes tels que les poulies en bloquent le fonctionnement. Une autre raison de vouloir limiter la bourre est qu'elle se disperse facilement dans l'air que les opérateurs sont susceptibles de respirer, ce qu'il est souhaitable d'éviter.

De manière générale, les compositions d'ensimage doivent aussi pouvoir résister au cisaillement induit par le passage des fils sur les dispositifs d'étirage et
25 mouiller la surface des filaments, et ce, à des vitesses d'étirage élevées, de l'ordre de plusieurs dizaines de mètres par seconde. Elles doivent aussi ne pas conférer un caractère « glissant » pas trop prononcé pour que les bobines de verranne gardent leur stabilité dimensionnelle pendant le transport et le stockage, à savoir que les spires ne s'effondrent pas.

30 Les compositions doivent encore conserver leurs propriétés initiales dans le temps et leurs constituants doivent demeurer stables avant la dépose sur les filaments.

Les compositions d'ensimage usuelles qui conviennent à la production de verranne sont essentiellement à base d'huile(s) minérale(s), éventuellement en

combinaison avec des agents tensioactifs. Si l'huile permet de protéger efficacement de l'abrasion et participe à former une mèche ayant du gonflant (on parle aussi de « voluminisation »), elle apporte aussi du « glissant » aux filaments qui rend la mèche insuffisamment cohésive pour lui permettre d'être tissée dans de bonnes conditions, notamment parce qu'il y a formation de nœuds. Pour 5 satisfaire aux conditions du tissage, il est en effet impératif que la mèche ait de la tenue, c'est-à-dire que les filaments qui la constituent puissent en quelque sorte s'accrocher les uns aux autres. La liaison des filaments doit demeurer souple afin que ceux ci restent libres dans une certaine mesure de se déplacer les uns par rapport aux autres lorsque des variations de tension importantes se produisent, et 10 éviter ainsi une rupture brutale de la mèche. De manière générale, on peut considérer que plus la résistance à l'allongement d'une mèche est élevée, meilleure est l'aptitude au tissage.

La recherche d'une composition d'ensimage ayant de meilleures performances au tissage ne doit pas se faire au détriment des autres propriétés. 15 Notamment, la composition doit rester apte à être appliquée par l'intermédiaire de buses de pulvérisation à air fonctionnant avec une pression d'environ 20 bars sans générer des gouttelettes trop fines susceptibles de former une sorte de brouillard. La présence de brouillard au voisinage des buses se traduit par une perte 20 d'ensimage qui ne se dépose pas sur les filaments et une probabilité plus grande pour les opérateurs d'inhaler les produits en cause.

La présente invention a pour objet une composition d'ensimage apte à revêtir des fils de verre, en particulier sous forme de verranne, qui améliore leur résistance à la rupture en traction, et permet ainsi un meilleur tissage.

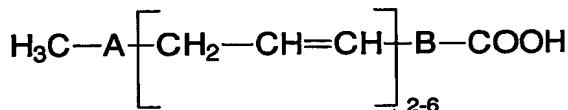
Un autre objet de l'invention concerne les fils de verre ensimés, en 25 particulier sous forme de verranne, au moyen de la composition définie au paragraphe précédent, lesdits fils ayant, du fait d'un certain degré d'élasticité, une meilleure résistance à la rupture en traction ce qui autorise leur tissage à une vitesse plus élevée pour former notamment un revêtement mural du type toile à peindre.

La composition d'ensimage conforme à l'invention est constituée d'une solution qui se caractérise par le fait qu'elle contient au moins un acide gras renfermant au moins deux liaisons éthyléniques.

Dans la présente invention, on entend par « composition d'ensimage » une composition apte à être déposée sur des filaments de verre et à les protéger lors de leur élaboration, en particulier en vue d'obtenir une verranne. De manière générale, une telle composition se présente sous la forme d'une solution de viscosité inférieure ou égale à 120×10^{-3} Pa.s (120 cP) et elle comprend au moins un agent lubrifiant et éventuellement d'autres additifs par exemple un agent de couplage avec le verre, un agent textile ou un tensioactif. Dans le contexte de l'invention, la composition d'ensimage est实质iellement exempte d'eau c'est-à-dire qu'elle contient moins de 5 % d'eau, de préférence moins de 1 % et mieux encore n'en contient pas. En revanche, la composition peut contenir un ou plusieurs solvants organiques susceptibles d'être mis en œuvre pour solubiliser tout ou partie des composants entrant dans la composition de l'ensimage.

L'acide gras est choisi parmi les acides gras insaturés renfermant 10 à 24 atomes de carbone, et de préférence 14 à 22 atomes de carbone. Les acides gras à chaîne linéaire sont préférés.

Les acides gras insaturés répondent avantageusement à la formule générale suivante :



dans laquelle A et B représentent une chaîne hydrocarbonée, et le nombre total d'atomes de carbone dans les chaînes A et B varie de 2 à 16.

Les acides gras particulièrement préférés renferment 18 à 22 atomes de carbone et satisfont à la formule ci-dessus dans laquelle :

$\text{A} = \text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---}$, x étant un nombre entier variant de 0 à 6, de préférence égal à 0,3 ou 6,

$\text{B} = \text{---}(\text{CH}_2)_y\text{---}$, y étant un nombre entier variant de 2 à 11.

A titre d'exemples, on peut citer l'acide linoléique (acide cis,cis-9,12-octadécadienoïque), l'acide linoléalidique (acide trans,trans-9,12-octadécadienoïque), l'acide γ -linolénique (acide 6,9,12-octadécatrienoïque), l'acide linolénique (acide trans,trans,trans-9,12,15-octadécatrienoïque), l'acide α -éléostéarique (acide cis,trans,trans-9,12,15-octadécatrienoïque), l'acide cis,cis-11,14-éicosadienoïque, l'acide cis,cis,cis-5,8,11-éicosatrienoïque, l'acide cis,cis,cis-8,11,

14-éicosatriénoïque, l'acide cis,cis,cis-11,14,17-éicosatriénoïque, l'acide cis,cis,cis,cis-5,8,11,14,17-éicosapentaénoïque l'acide arachidonique (acide 5,8,11,14-éicosatétraénoïque), l'acide cis,cis-13,16-docosadiénoïque, l'acide cis,cis,cis-13,16,19-docosatriénoïque, l'acide cis,cis,cis,cis-7,10,13,16-docosatétráénoïque, l'acide clupanodonique (acide 4,8,12,15,19-docosapentaénoïque) l'acide cis,cis,cis,cis,cis-7,10,13,16,19-docosapentaénoïque, l'acide cis,cis,cis,-cis,cis,cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaénoïque et les mélanges de ces composés. A titre d'exemple de tels mélanges, on peut citer les acides gras naturels, en particulier l'acide linoléique et l'acide linolénique. On préfère l'acide linoléique.

10 Sans être lié par une quelconque explication, on pense que les doubles liaisons de l'acide gras réagissent avec l'oxygène de l'air et forment des produits de masse moléculaire plus élevée dotés de propriétés collantes permettant de faire adhérer les filaments entre eux et donc de donner de la cohésion à la mèche.

15 De manière générale, la teneur en acide gras insaturé dans la composition d'ensimage est supérieure ou égale à 5 %, de préférence supérieure ou égale à 8 %. Avantageusement, elle n'excède pas 60 % en poids et de préférence 40 %. De manière particulièrement préférée, la teneur en acide gras est comprise entre 10 et 30 %.

20 Selon une réalisation de l'invention, la composition d'ensimage comprend en outre au moins un polymère portant une ou plusieurs fonctions réactives hydroxy, époxy et/ou amine, et plus particulièrement ayant une masse moléculaire au moins égale à 300 et de préférence inférieure à 3000.

25 De préférence, les polymères précités renferment également une ou plusieurs doubles liaisons. La présence d'insaturations apporte le caractère élastomérique qui permet à la verranne d'avoir une certaine élasticité et donc d'avoir une meilleure résistance à la rupture en traction.

30 De manière avantageuse, on utilise les polymères renfermant une ou plusieurs fonctions réactives hydroxy ou époxy, de préférence en position terminale, par exemple les poly Bd® à terminaisons hydroxyles commercialisé par Atofina, et les polymères renfermant une ou plusieurs fonctions réactives amine, de préférence en position terminale, par exemple le poly Bd® diamine commercialisé par Atofina. Toutefois, il est à noter que ce dernier polymère donne une légère coloration jaune à la verranne et qu'il est aussi plus délicat à manipuler car plus sensible au gaz carbonique de l'air que les autres polymères.

Conformément à l'invention, la teneur en polymère précité peut représenter jusqu'à 40 % en poids de la composition d'ensimage, et de préférence elle varie de 5 à 30 %, et mieux encore de 8 à 25 %.

Selon le mode de réalisation préféré de l'invention, la composition d'ensimage comprend l'association d'acide linoléique et de polybutadiène renfermant des fonctions réactives hydroxy, de préférence en position terminale. Cette association permet d'obtenir des résultats particulièrement intéressants, notamment elle permet d'augmenter sensiblement la ténacité de la verranne, cette augmentation se faisant au cours du stockage des enroulements, sans étape de séchage comme cela est indiqué plus loin.

En plus des composés précités, la composition d'ensimage peut comprendre un ou plusieurs composants (ci-après désignés par additifs) qui confèrent à l'ensimage des propriétés particulières.

La composition selon l'invention peut ainsi comprendre un solvant dont le rôle consiste à adapter la viscosité aux conditions d'application. Ce solvant ne réagit pas avec les constituants de la composition d'ensimage et n'a pas non plus pour fonction de les solubiliser. A titre d'exemple, on peut citer la NMP (1-méthyl-2-pyrrolidinone) et les diesters méthyliques ou éthyliques d'acide adipique ou d'acide succinique. On préfère les esters précités notamment parce qu'ils ont une bonne aptitude à « mouiller » le verre sans présenter de caractère nocif.

La quantité de solvant pouvant être utilisée peut représenter jusqu'à 30 % en poids de la composition d'ensimage. Cependant, on préfère limiter la teneur en solvant afin de s'affranchir du risque de variation de la concentration des différents constituants de la composition d'ensimage dû à l'évaporation induite par la température élevée nécessaire pour produire les filaments de verre. La présence de solvant(s) en quantité limitée ne nécessite pas de traitement particulier pour les éliminer.

La composition d'ensimage peut aussi comprendre à titre d'additif un agent de couplage permettant d'accrocher l'ensimage sur le verre.

L'agent de couplage est généralement choisi parmi les silanes tels que le gamma-glycidoxypolytriméthoxysilane, le gamma-acryloxypropyltriméthoxysilane, le gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, le poly(oxyéthylène/oxypropylène) triméthoxysilane, le gamma-aminopropyltriéthoxysilane, le vinyltriméthoxysilane, le phényl-aminopropyltriméthoxysilane, le styrylaminoo-

éthylaminopropyltriméthoxy-silane ou le terbutylcarbamoylpropyl-triméthoxysilane, les siloxanes, les titanates, les zirconates et les mélanges de ces composés. On choisit de préférence les silanes.

La proportion d'agent(s) de couplage est généralement comprise entre 0 et 5 20 % en poids de la composition d'ensimage et de préférence entre 0 et 15 %. De manière générale, la composition d'ensimage ne contient aucun agent de couplage.

La composition peut encore comprendre, à titre d'additif, au moins un agent de mise en oeuvre textile jouant essentiellement un rôle de lubrifiant et/ou de 10 tensioactif, et il est dans de nombreux cas nécessaire pour que la composition présente les fonctions d'un ensimage.

La proportion d'agent de mise en oeuvre textile est généralement comprise entre 0 et 40 % en poids de la composition, et de préférence 5 et 25 %.

L'agent de mise en oeuvre textile est généralement choisi parmi les esters 15 gras tels que le laurate de décyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate de cétyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'isobutyle, le trioctanoate de triméthylolpropane et les mélanges à base d'huiles minérales.

A titre d'exemples de tensioactifs, on peut citer l'adipate d'éthylèneglycol, les dérivés d'alkylphénols tels que le nonylphénol éthoxylé et les dérivés de 20 glycols tels que les polyéthylèneglycols ou les polypropylèneglycols de masse moléculaire inférieure à 2000.

La composition selon l'invention est généralement déposée sur les filaments de verre en une seule étape, par exemple dans les conditions du procédé décrit dans FR-A-2 817 548. Dans ce procédé, on applique la 25 composition d'ensimage sur les filaments immédiatement avant qu'ils n'entrent en contact avec le cylindre, et éventuellement aussi après. L'application peut se faire de différentes manières, la plus utilisée étant la pulvérisation au moyen d'une buse ou plus généralement de deux buses se déplaçant en sens inverse l'une de l'autre suivant la génératrice du cylindre afin d'obtenir une répartition homogène sur 30 l'ensemble de la nappe. De manière générale, il est préférable d'utiliser une composition d'ensimage ayant une viscosité inférieure ou égale à 120×10^{-3} Pa.s (120 cP), et avantageusement comprise entre 50 et 100×10^{-3} Pa.s (50 et 100 cP). Lorsque l'application se fait par pulvérisation, il est recommandé d'avoir une viscosité de l'ordre de 60 à 100×10^{-3} Pa.s (60 à 100 cP). Une viscosité

supérieure n'est cependant pas rédhibitoire, la pulvérisation restant possible si l'introduction d'air dans la buse se fait avec un débit plus élevé.

Les filaments ensimés sont décollés du cylindre et coupés par le racle, puis ils forment une mèche qui est soit collectée sous la forme d'enroulements par l'intermédiaire de supports en rotation, par exemple des roulettes, soit déposée sur un support en translation pour former une nappe ou « mat », soit coupée en segments de longueur appropriée.

La verranne obtenue selon l'invention peut ainsi se trouver sous différentes formes après la collecte, par exemple sous la forme de bobines de rubans, de mèches assemblées ou de tresses, de « mats » ou de fils coupés.

La verranne revêtue de la composition d'ensimage présente une bonne aptitude au dévidage et elle est facilement manipulable, les filaments restant parfaitement cohésifs. Notamment, les enroulements à bords droits conservent leurs caractéristiques dimensionnelles et ne sont pas déformés.

En règle générale, la verranne est revêtue d'une quantité d'ensimage telle qu'elle présente une perte au feu inférieure à 2 %, de préférence inférieure à 1 %, mieux encore inférieure à 0,85 %. De préférence, la perte au feu est supérieure à 0,3 %, et avantageusement supérieure à 0,6 %.

Les filaments de verre constituant la verranne ont un diamètre qui peut varier dans une large mesure, le plus souvent de 5 à 30, de préférence de 6 à 14 µm. Ils peuvent être constitués de n'importe quel verre, le plus connu dans le domaine étant le verre E et le verre C.

Les enroulements obtenus sont ensuite disposés sur des palettes pour être expédiés vers les différents lieux où l'on tisse la verranne pour en faire notamment du revêtement mural, par exemple de la toile à peindre. La composition d'ensimage conforme à l'invention ne nécessite aucun séchage préalable des enroulements avant de procéder à l'emballage. Eviter le passage dans une étuve permet à la fois de réduire la consommation d'énergie et de limiter la manipulation des enroulements, et par conséquent de diminuer le coût de production.

Pour former la toile à peindre, on dispose les bobines de verranne sur des machines de tissage qui fonctionnent généralement à une cadence élevée, de l'ordre de 450 à 470 coups/minute. Avec la verranne revêtue de l'ensimage selon l'invention, il est possible d'utiliser des métiers à jet d'air qui fonctionnent avec une vitesse élevée (500 à 550 coups/minute voire davantage) et donc d'augmenter la

productivité tout en conservant un nombre de « casse » relativement faible. En outre, la verranne présente un gonflant amélioré qui lui confère un meilleur pouvoir « couvrant » et permet d'obtenir un tissu homogène (sans « trous »).

La verranne présente généralement une ténacité supérieure à 4 cN/tex, de préférence supérieure à 7,5 cN/tex, permettant ainsi de former des tissus qui résistent bien aux traitements de peinture.

Après tissage, la toile est enduite d'un apprêt de « finissage » destiné à lui donner une rigidité suffisante pour permettre la pose sur le support final. Il s'agit généralement d'une solution d'amidon ou d'une émulsion acrylique ou de PVA qui 10 est appliquée sur la toile par imprégnation dans un bain. Il est nécessaire d'avoir une grande compatibilité entre l'ensimage et l'apprêt afin que la toile garde ses propriétés jusqu'à l'utilisation finale. La verranne selon l'invention présente un très bon niveau de compatibilité avec l'apprêt notamment du fait que la composition d'ensimage est apte à contenir une quantité d'agents tensioactifs élevée (jusqu'à 15 40 % en poids).

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Dans ces exemples, on utilise les méthodes suivantes pour la mesure des propriétés physiques et mécaniques de la verranne revêtue de la composition 20 d'ensimage selon l'invention.

- La viscosité est mesurée sur un appareil BROOKFIELD RVT M2, à 20 ± 2°C et elle est exprimée en Pa.s.
- La tension de surface est mesurée à l'aide d'un tensiomètre à lame M3 commercialisé par PROLABO. Elle est exprimée en mN/m.
- 25 - La ténacité est évaluée par mesure de la force de rupture en traction dans les conditions suivantes. On utilise un dispositif constitué de deux poulies, d'un dynamomètre et d'un fil de traction relié à un moteur. La poulie supérieure (diamètre : 205 mm) et la poulie inférieure de plus faible diamètre sont distantes de 355 mm, les poulies étant disposées 30 verticalement. La poulie inférieure est reliée à un dynamomètre, lui-même relié au fil de traction mû par le moteur (vitesse : 350 mm/min.). La verranne est enroulée deux fois autour des poulies et le moteur est mis en marche. La mesure de la ténacité correspond à la valeur

10

mesurée sur le dynamomètre lorsqu'il y a rupture de la verranne. La ténacité est exprimée en cN/tex.

- La perte au feu est mesurée selon la norme ISO 1887 et elle est exprimée en % en poids.

5 **EXEMPLE 1 (comparatif)**

On forme une verranne constituée de 400 filaments de verre C de $11 \mu\text{m}$ de diamètre en utilisant le dispositif décrit dans FR-A-2 817 548. Sur les filaments, immédiatement après qu'ils arrivent au contact du cylindre, on pulvérise une composition d'ensimage comprenant un mélange d'huiles minérales et de tensioactifs⁽¹⁾ ayant une viscosité égale à $80 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ (80 cP) et une tension de surface égale à 31,4 mN/m.

La nappe de filaments est décollée du cylindre et les filaments coupés sont rassemblés en verranne pour former une bobine.

15 L'évolution de la ténacité de la verranne extraite de la bobine en fonction du temps est donnée dans la figure 1. La ténacité initiale est égale à 2,6 cN/tex et à 3 cN/tex après 10 jours.

La perte au feu est égale à 0,5 %.

EXEMPLE 2

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage 20 comprenant (en pourcentage pondéral) :

•	mélange d'huiles minérales et de tensioactifs ⁽¹⁾	42
•	acide linoléique	42
•	alcool laurique éthoxylé (4 OE) ⁽²⁾	16

La viscosité de la composition est égale à $70 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ (70 cP).

25 La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 2,6 cN/tex et égale à 3,9 cN/tex après 10 jours.

EXEMPLE 3

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

30	• acide linoléique	60
	• palmitate d'isopropyle	40

La viscosité de la composition est égale à $44 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ (44 cP).

La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 2,7 cN/tex et égale à 5,4 cN/tex après 10 jours.

EXEMPLE 4

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

- mélange d'huiles minérales et de tensioactifs ⁽¹⁾ 15
- 5 • acide linoléique 20
- palmitate d'isopropyle 15
- polyuréthane aromatique hexaacrylate (masse moléculaire : 1000) ⁽³⁾ 20
- alcool laurique éthoxylé (4 OE) ⁽²⁾ 15
- NMP 15

10 La viscosité de la composition est égale à 105×10^{-3} Pa.s (105 cP).

La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 2,7 cN/tex et égale à 8,1 cN/tex après 10 jours.

EXEMPLE 5

15 On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

- acide linoléique 25
- polybutadiène à terminaisons hydroxyles ⁽⁴⁾ 25
(masse moléculaire : 2800)
- palmitate d'isopropyle 12,5
- 20 • alcool laurique éthoxylé (4 OE) ⁽²⁾ 12,5
- NMP 25

La viscosité de la composition est égale à 120×10^{-3} Pa.s (120 cP) et une tension de surface égale à 34,7 mN/m.

25 La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 1,6 cN/tex et égale à 7,5 cN/tex après 10 jours, et une perte au feu de 0,72 %.

EXEMPLE 6

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

- 30 • acide linoléique 25
- polybutadiène à terminaisons hydroxyles ⁽⁵⁾ 20
(masse moléculaire : 1220)
- palmitate d'isopropyle 15
- alcool laurique éthoxylé (4 OE) ⁽²⁾ 15
- mélange d'esters méthyliques d'acides

12
adipique, succinique et glutarique⁽⁶⁾

25

La viscosité de la composition est égale à 64×10^{-3} Pa.s (64 cP) et une tension de surface égale à 32,8 mN/m.

La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 2,5
5 cN/tex et égale à 8,0 cN/tex après 10 jours, et une perte au feu de 0,4 %.

EXEMPLE 7

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

	• acide linoléique	20
10	• polybutadiène à terminaisons hydroxyles ⁽⁵⁾ (masse moléculaire : 1220)	20
	• agent textile à base d'huiles minérales ⁽⁷⁾	20
	• alcool laurique éthoxylé (4 OE) ⁽²⁾	15
15	• mélange d'esters méthyliques d'acides adipique, succinique et glutarique ⁽⁶⁾	25

La viscosité de la composition est égale à 68×10^{-3} Pa.s (68 cP) et une tension de surface égale à 32,5 mN/m.

L'évolution de la ténacité de la verranne extraite de la bobine en fonction de la durée de stockage, sans séchage préalable, est donnée dans la figure 1. La 20 ténacité initiale est égale à 3,2 cN/tex et à 9,5 cN/tex après 10 jours, et une perte au feu de 0,6 %.

EXEMPLE 8

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

25	• acide linoléique	20
	• polybutadiène à terminaisons hydroxyles ⁽⁵⁾ (masse moléculaire : 1220)	20
	• 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate ⁽⁸⁾	20
	• alcool laurique éthoxylé (4 OE) ⁽²⁾	15
30	• mélange d'esters méthyliques d'acides adipique, succinique et glutarique ⁽⁶⁾	25

La viscosité de la composition est égale à 68×10^{-3} Pa.s (68 cP) et une tension de surface égale à 32,7 mN/m.

La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 3,1 cN/tex et égale à 9,2 cN/tex après 10 jours, et une perte au feu de 0,81 %.

EXEMPLE 9

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage 5 comprenant (en pourcentage pondéral) :

	• acide linoléique	12,5
	• polybutadiène à terminaisons hydroxyles ⁽⁵⁾ (masse moléculaire : 1220)	20
10	• 2,2,4-triméthyl-1,3-pantanediol monoisobutyrate ⁽⁸⁾	27,5
	• alcool laurique éthoxylé (4 OE) ⁽²⁾	15
	• mélange d'esters méthyliques d'acides adipique, succinique et glutarique ⁽⁶⁾	25

La viscosité de la composition est égale à 62×10^{-3} Pa.s (62 cP) et une tension de surface égale à 32,2 mN/m.

15 La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 3,2 cN/tex et égale à 8,5 cN/tex après 10 jours, et une perte au feu de 0,25 %.

EXEMPLE 10

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

20	• acide linoléique	20
	• polybutadiène à terminaisons hydroxyles ⁽⁵⁾ (masse moléculaire : 1220)	18
	• 2,2,4-triméthyl-1,3-pantanediol monoisobutyrate ⁽⁸⁾	17
	• alcool laurique éthoxylé (4 OE) ⁽²⁾	15
25	• mélange d'esters méthyliques d'acides adipique, succinique et glutarique ⁽⁶⁾	25
	• gamma-méthacryloxypropyl triméthoxysilane ⁽⁹⁾	7
	• gamma-glycidoxypropyl triméthoxysilane ⁽¹⁰⁾	3

La viscosité de la composition est égale à 59×10^{-3} Pa.s (59 cP) et une tension de surface égale à 32,7 mN/m.

La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 2,7 cN/tex et égale à 10,0 cN/tex après 10 jours, et une perte au feu de 0,65 %.

Les exemples qui précèdent montrent que l'ajout d'acide gras insaturé a pour effet d'améliorer la ténacité de la verranne, cet effet étant attribué à la

transformation des liaisons éthyléniques. Si la ténacité initiale mesurée immédiatement après le bobinage de la verranne reste similaire à celle que l'on obtient avec un ensimage de référence (exemple 1), de l'ordre de 3 cN/tex, en revanche elle évolue au cours du temps. Après 10 jours, l'accroissement de la 5 ténacité varie de 50 % (exemple 2) à 200 % (exemple 4) alors qu'il reste faible pour l'ensimage de référence (13 % pour l'exemple 1).

Les exemples 5 à 10 montrent que l'effet de l'acide gras insaturé est renforcé lorsqu'on ajoute un polymère à terminaisons hydroxyles. Une valeur de la ténacité plus de 3 fois supérieure à celle de l'ensimage de l'exemple 1 est 10 notamment obtenue dans les exemples 7, 8 et 10. En outre, il est intéressant de noter que le polymère contribue à rendre la composition d'ensimage plus stable. Cet effet est visible en particulier pour la composition de l'exemple 4 qui, bien que conférant à la verranne un bon niveau de résistance à la traction, est instable et nécessite d'être mise en œuvre rapidement. Par comparaison, la composition des 15 exemples 7, 8 et 10 associant la même teneur en acide gras insaturé et un polymère reste stable, avec en outre une ténacité accrue.

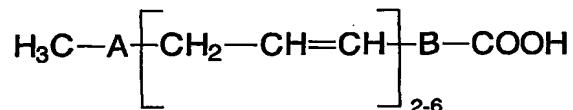
L'augmentation de la ténacité obtenue avec la composition d'ensimage conforme à l'invention ne se fait pas au détriment des autres propriétés que sont la tension de surface et la viscosité, ces dernières étant comparables à celles de 20 la composition de référence.

Par ailleurs, on a constaté que la composition d'ensimage selon l'invention a pu être pulvérisée sans générer de brouillard et que la verranne obtenue est aisément manipulable : elle se dévide facilement et présente une amélioration de la ténacité pour une perte au feu relativement faible, c'est-à-dire inférieure à 0,85 25 %.

-
- | | |
|--|-------------------------------------|
| (1) commercialisé sous la référence « Smotilon VS 12 » | par la société GOLDSCHMIDT |
| (2) commercialisé sous la référence « Simulsol P4 » | par la société SEPPIC |
| (3) commercialisé sous la référence « Ebecryl 220 » | par la société UNION CHIMIQUE BELGE |
| 30 (4) commercialisé sous la référence « PolyBd R 45 HT » | par la société ATOFINA |
| (5) commercialisé sous la référence « PolyBd R 20 LM » | par la société ATOFINA |
| (6) commercialisé sous la référence « Dibasic Ester » | par la société Du Pont |
| (7) commercialisé sous la référence « Torfil LA 4 » | par la société LAMBERTI |
| (8) commercialisé sous la référence « Texanol » | par la société EASTMAN |
| 35 (9) commercialisé sous la référence « Silquest Si A 174 » | par la société WITCO OSI |
| (10) commercialisé sous la référence « Silquest Si A 187 » | par la société WITCO OSI |

REVENDICATIONS

1. Fil de verre, en particulier une verranne, revêtu d'une composition d'ensimage constituée d'une solution comprenant au moins un acide gras renfermant au moins deux liaisons éthyléniques.
- 5 2. Fil de verre selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide gras renferme 10 à 24 atomes de carbone, de préférence 14 à 22.
3. Fil de verre selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acide gras est choisi parmi les acides gras à chaîne linéaire.
- 10 4. Fil de verre selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'acide gras répond à la formule



dans laquelle A et B représentent une chaîne hydrocarbonée, et le nombre total d'atomes de carbone dans les chaînes A et B varie de 2 à 16.

- 15 5. Fil de verre selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'acide renferme 18 à 22 atomes de carbone et satisfait à la formule ci-dessus dans laquelle

A = $-(\text{CH}_2)_x-$, x étant un nombre entier variant de 0 à 6, de préférence égal à 0, 3 ou 6,

- 20 20 B = $-(\text{CH}_2)_y-$, y étant un nombre entier variant de 2 à 11.

6. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la composition comprend en outre au moins un polymère portant une ou plusieurs fonctions réactives hydroxy, époxy et/ou amine.

- 25 7. Fil de verre selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère a une masse moléculaire au moins égale à 300, et de préférence inférieure à 3000.

8. Fil de verre selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le polymère est un polybutadiène à terminaisons hydroxyles ou amines.

- 30 9. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la teneur en acide gras est supérieure ou égale à 5 %, de préférence supérieure ou égale à 8 % en poids de la composition.

10. Fil de verre selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la teneur en polymère représente jusqu'à 40 % en poids de la composition, de préférence 5 à 30 %, et avantageusement 8 à 25 %.
11. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que 5 la composition d'ensimage comprend en outre au moins un solvant dans une proportion comprise entre 0 et 30 % en poids de la composition.
12. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la composition comprend en outre au moins un agent de couplage dans une proportion comprise entre 0 et 20 % en poids.
- 10 13. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la composition comprend au moins un agent de mise en oeuvre textile dans une proportion comprise entre 0 et 40 %.
14. Composition d'ensimage pour fil de verre, en particulier une verranne, constituée d'une solution contenant moins de 5 % d'eau et comprenant au moins 15 un acide gras renfermant au moins deux liaisons éthyléniques.
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité inférieure ou égale à 120×10^{-3} Pa.s, de préférence comprise entre 50 et 100×10^{-3} Pa.s.
- 20 16. Composition selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisée en ce que la teneur en acide gras est supérieure ou égale à 5 %, de préférence supérieure ou égale à 8 % en poids de la composition.
17. Composition selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un polymère portant une ou plusieurs fonctions réactives hydroxy, époxy et/ou amine.
- 25 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange d'acide linoléique et de polybutadiène à terminaisons hydroxyles.
19. Procédé de fabrication de fils de verre ensimés, notamment de verranne, selon lequel on étire une multiplicité de filets de verre fondu s'écoulant 30 d'une multiplicité d'orifices et on les enroule sous forme de nappe sur un cylindre en rotation situé sensiblement à la verticale de la filière, on décolle la nappe et on coupe les filaments au moyen d'un racle et on rassemble lesdits filaments pour former une verranne, ledit procédé consistant à déposer à la surface des

filaments, avant qu'ils n'entrent en contact avec le cylindre, une composition d'ensimage selon l'une des revendications 14 à 18.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le dépôt de la composition d'ensimage est effectué par pulvérisation.

5 **21.** Utilisation du fil selon l'une des revendications 1 à 13 pour former un tissu, notamment une toile à peindre.

22. Tissu en verre, caractérisé en ce qu'il comprend une verranne selon l'une des revendications 1 à 13 et en ce que ladite verranne a une ténacité supérieure à 4 cN/ tex, de préférence supérieure à 7,5 cN/tex.

1/1

o exemple 1 ● exemple 7

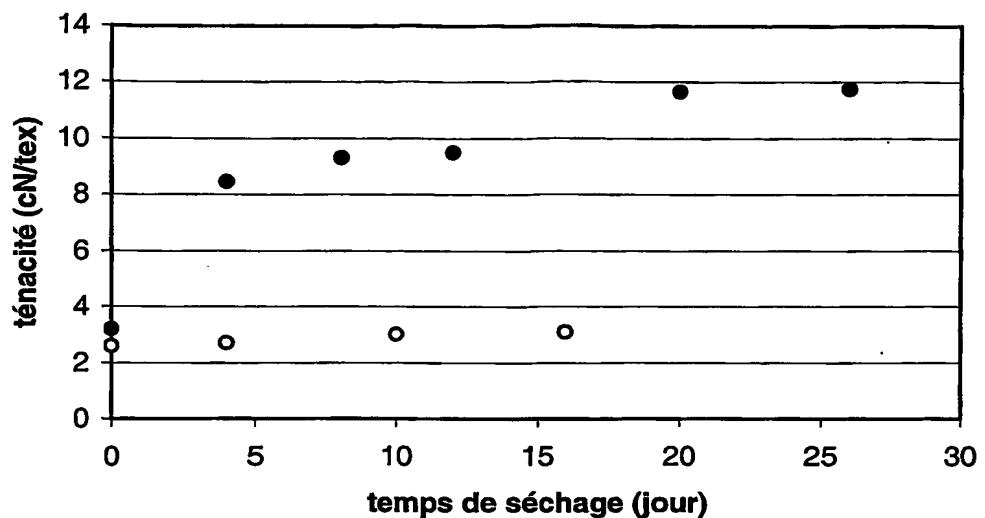


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C03C25/24 C08J5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C03C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 394 090 A (SAINT GOBAIN VETROTEX) 24 October 1990 (1990-10-24) page 1, line 1 -page 3, line 23	1-22
X	FR 2 559 775 A (NESTE OY) 23 August 1985 (1985-08-23) page 4, line 26 - line 32; claims	14-18
A	FR 2 811 662 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 18 January 2002 (2002-01-18) page 4, line 2 -page 5, line 1; claims 1-6	1-22

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

9 December 2003

Date of mailing of the International search report

12/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/03/02137

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0394090	A	24-10-1990	FR	2646164 A1		26-10-1990
			AT	90709 T		15-07-1993
			BR	9001821 A		11-06-1991
			CA	2014842 A1		19-10-1990
			DD	298800 A5		12-03-1992
			DE	69001948 D1		22-07-1993
			DE	69001948 T2		23-09-1993
			DK	394090 T3		04-10-1993
			EP	0394090 A1		24-10-1990
			ES	2043303 T3		16-12-1993
			JP	2296855 A		07-12-1990
			NO	901704 A		22-10-1990
			PT	93792 A ,B		20-11-1990
			TR	26575 A		15-03-1995
			US	5389440 A		14-02-1995
			US	5242969 A		07-09-1993
FR 2559775	A	23-08-1985	WO	8503511 A1		15-08-1985
			AT	906284 A		15-12-1990
			BE	898893 A1		30-05-1984
			CH	667659 A5		31-10-1988
			DE	3490656 C2		20-04-1989
			DE	3490656 T		20-02-1986
			DK	448685 A		02-10-1985
			FR	2559775 A1		23-08-1985
			GB	2162853 A ,B		12-02-1986
			NL	8420026 T		02-12-1985
			NO	853860 A ,B,		30-09-1985
			SE	458928 B		22-05-1989
			SE	8504544 A		02-10-1985
FR 2811662	A	18-01-2002	FR	2811662 A1		18-01-2002
			AU	7853101 A		30-01-2002
			BR	0112440 A		24-06-2003
			CA	2415576 A1		24-01-2002
			CN	1455762 T		12-11-2003
			EP	1299319 A1		09-04-2003
			WO	0206177 A1		24-01-2002
			HU	0301255 A2		29-09-2003
			NO	20030161 A		13-01-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT 03/02137

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C25/24 C08J5/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 394 090 A (SAINT GOBAIN VETROTEX) 24 octobre 1990 (1990-10-24) page 1, ligne 1 -page 3, ligne 23 -----	1-22
X	FR 2 559 775 A (NESTE OY) 23 août 1985 (1985-08-23) page 4, ligne 26 - ligne 32; revendications -----	14-18
A	FR 2 811 662 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 18 janvier 2002 (2002-01-18) page 4, ligne 2 -page 5, ligne 1; revendications 1-6 -----	1-22

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 décembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/01/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 03/02137

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0394090	A	24-10-1990	FR 2646164 A1 AT 90709 T BR 9001821 A CA 2014842 A1 DD 298800 A5 DE 69001948 D1 DE 69001948 T2 DK 394090 T3 EP 0394090 A1 ES 2043303 T3 JP 2296855 A NO 901704 A PT 93792 A ,B TR 26575 A US 5389440 A US 5242969 A		26-10-1990 15-07-1993 11-06-1991 19-10-1990 12-03-1992 22-07-1993 23-09-1993 04-10-1993 24-10-1990 16-12-1993 07-12-1990 22-10-1990 20-11-1990 15-03-1995 14-02-1995 07-09-1993
FR 2559775	A	23-08-1985	WO 8503511 A1 AT 906284 A BE 898893 A1 CH 667659 A5 DE 3490656 C2 DE 3490656 T DK 448685 A FR 2559775 A1 GB 2162853 A ,B NL 8420026 T NO 853860 A ,B, SE 458928 B, SE 8504544 A		15-08-1985 15-12-1990 30-05-1984 31-10-1988 20-04-1989 20-02-1986 02-10-1985 23-08-1985 12-02-1986 02-12-1985 30-09-1985 22-05-1989 02-10-1985
FR 2811662	A	18-01-2002	FR 2811662 A1 AU 7853101 A BR 0112440 A CA 2415576 A1 CN 1455762 T EP 1299319 A1 WO 0206177 A1 HU 0301255 A2 NO 20030161 A		18-01-2002 30-01-2002 24-06-2003 24-01-2002 12-11-2003 09-04-2003 24-01-2002 29-09-2003 13-01-2003